

特開平8-316189

(43)公開日 平成8年(1996)11月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 V 3 4 1 D 3 4 1 M
B 0 8 B 3/08		2119-3B	B 0 8 B 3/08	A
H 0 1 L 21/306			H 0 1 L 21/302	P
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平7-114271

(22)出願日 平成7年(1995)5月12日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 中西 成彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 小林 伸好

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

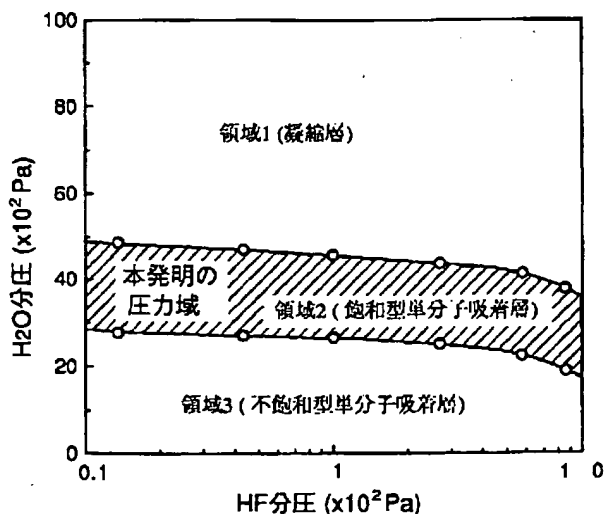
(54)【発明の名称】 基板の洗浄処理方法

(57)【要約】

【構成】洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気を基板30に供給して基板30表面の洗浄処理を行う方法において、洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気の基板30表面上への凝縮層数を制御して得られた単分子層の凝縮層を用いて、基板30の洗浄処理を行う。

【効果】パーティクルの発生が少なく、微細孔内部でのエッチング特性が良好となり、また、エッチングの制御性も良好となる。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気を基板に供給する際、前記基板上で洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気が実質的に単分子層で吸着していることを特徴とする基板の洗浄処理方法。

【請求項2】請求項1において、前記洗浄処理用ガスの分圧が一定の場合、前記基板の表面のシリコン酸化膜のエッチング速度が溶媒蒸気分圧に依存せず一定となる基板の洗浄処理方法。

【請求項3】請求項1において、前記洗浄処理用ガスがフッ化水素蒸気で溶媒蒸気が水蒸気である基板の洗浄処理方法。

【請求項4】請求項1において、前記洗浄処理用ガスがフッ化水素蒸気で溶媒蒸気がアルコール等の揮発性有機溶媒である基板の洗浄処理方法。

【請求項5】請求項1において、前記洗浄処理用ガスが塩化水素、三塩化ホウ素などのハロゲン化物である基板の洗浄処理方法。

【請求項6】請求項1において、前記洗浄処理用ガス及び前記溶媒蒸気のキャリアガスもしくは希釈ガスとして用いる不活性ガスが窒素、もしくはアルゴンである基板の洗浄処理方法。

【請求項7】請求項1において、前記基板の温度を一定温度に制御する基板の洗浄処理方法。

【請求項8】請求項7において、前記基板の温度を水冷等により室温付近の温度に一定に制御する基板の洗浄処理方法。

【請求項9】請求項1において、前記基板表面の洗浄処理を減圧下（大気圧以下）で行う基板の洗浄処理方法。

【請求項10】請求項9において、前記フッ化水素蒸気圧と水蒸気の圧力が図1に示す圧力範囲である基板の洗浄処理方法。

【請求項11】請求項1において、前記基板の表面の洗浄処理を大気圧下で行う基板の洗浄処理方法。

【請求項12】請求項11において、前記フッ化水素蒸気圧と水蒸気の圧力が図1に示す圧力範囲である基板の洗浄処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は基板の洗浄処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体プロセスにおける洗浄技術は、従来はウェット洗浄技術が主流であったが、洗浄液中のパーティクルが基板に付着する、基板上にウォーターマークと呼ばれる生成物が形成される、また微細部の洗浄には不適である等の問題があった。このため、近年ペーパー洗浄技術が大気圧もしくは減圧下で検討されている。

【0003】大気圧によるペーパー洗浄は、例えば特開昭62-173720号公報に開示された技術によれば、シリコン

基板が収容された容器内へフッ化水素（HF）水溶液の蒸気を供給して基板表面のシリコン自然酸化膜を除去し、その後に、水蒸気（ H_2O ）で基板表面からフッ化水素を洗い落してから乾燥させる方法がある。また、特表昭62-502930号公報に開示された技術によれば、基板表面に無水フッ化水素ガスを水蒸気と共に供給し、基板上から酸化膜を除去する方法がある。減圧によるペーパー洗浄は、例えば、特表平4-502981号公報に開示された技術によれば、基板表面にフッ化水素ガスを水蒸気と共に供給し、比較的高圧（例えば 4.7×10^4 Pa）で洗浄処理を行う方法が報告されている。これらの方法では、いずれも基板表面にHF/ H_2O の2分子吸着層以上の多層凝縮層を形成して、この凝縮層と酸化膜との化学反応によりエッチングが進む。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開昭62-173720号公報、特表昭62-502930号公報、及び特表平4-502981号公報に開示された技術によれば、洗浄処理時に基板表面上でHF/ H_2O の多分子吸着層の凝縮層が生じている。このために、基板からシリコン酸化膜がエッチング除去される場合、エッチング反応の副生成物が基板表面から離脱せずにパーティクルとして残留しやすい問題がある。また、微細孔内部に凝縮層の洗浄処理液が供給されないため、微細孔内部でのエッチング特性が不十分であるという問題がある。さらに、エッチング速度が溶媒蒸気分圧に強く依存するためにエッチングの制御が困難である。

【0005】本発明の目的は、パーティクル発生が少なく、微細孔内部でのエッチング特性が良好となり、また、エッチングの制御性も良好となる基板の洗浄方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の基板の洗浄方法は、洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気の基板表面上への凝縮層数を制御して得られる、単分子層の凝縮層を用いたエッチングを行うことを特徴とする。この単分子層の凝縮層を形成させるため、洗浄処理用ガス分圧を固定し、基板表面のシリコン酸化膜のエッチング速度が溶媒蒸気分圧に依存せず一定となるように、洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気を基板に供給する。

【0007】

【作用】洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気を単分子層の凝縮層で基板表面に吸着させると、エッチングは表面反応で進む。このため、図2に示すように、エッチング反応の副生成物の基板表面からの離脱が容易となり、残渣が少なくなる。また、微細孔内部の表面にも凝縮することなく蒸気が供給されてエッチングが行われるため、微細孔内部でのエッチング特性が良好となる。さらに、エッチング速度が溶媒蒸気分圧に依存しない圧力域でエッチン

グが行われるため、エッチングの制御性も良好となる。

【0008】

【実施例】

（実施例1）以下、本発明の実施例について説明する。図3は、本発明を実施するための装置の1例を示す概念図である。洗浄室10は、耐薬品性及び汚染防止のため炭化珪素で形成されている。洗浄室10の上部にはガス導入口11、下部には排気口12が設けられている。ガス導入口11はテフロン管20によりフッ化水素水溶液（共沸水溶液）もしくは純水の気化器21及びマスフローコントローラ22と接続され、マスフローコントローラ22には窒素等の不活性ガスが導入されるようになっている。洗浄室10の内部には、ガスの流入方向と垂直になるようにシリコン基板30が配置され、シリコン基板30の温度は基板支持台（図示せず）内に循環水を通してにより制御される。

【0009】このように構成された装置を用いて、洗浄室内圧力を減圧下で基板の洗浄処理を行った。フッ化水素（HF）及び水蒸気（ H_2O ）の圧力は洗浄室内圧力及び気化器温度を調整することにより、任意に設定できる。本実施例では、基板にシリコン熱酸化膜を用い、また基板温度は室温（23℃）とした。

【0010】図4にエッチング速度の H_2O 分圧依存性の代表例を示した。ここで、酸化膜厚はエリプソメトリにより測定した。図に示すように、 H_2O 分圧の増加に伴って、エッチング速度が増加した後一定になり、さらに減少した。このように、エッチング速度の H_2O 分圧依存性の違いにより三領域（以下、図示するように領域1、領域2、領域3と記す）が存在することが分かった。また、領域1と領域2の境界は約33℃の飽和蒸気圧に一致し、領域2と領域3の境界は室温（約23℃）の飽和蒸気圧に一致した。

【0011】図5に考えられるエッチング機構を示した。領域1は多分子層の凝縮領域で、 H_2O 分圧増加の場合のエッチング速度減少は凝縮層（水膜）中HF濃度の減少に起因している。また、領域2は単分子吸着層の飽和領域、領域3は単分子吸着層の不飽和領域（まだ層状の凝縮層が形成されていない領域）で、いずれも表面反応でエッチングが起こる。基板温度が室温の場合、領域2と領域3の境界、即ち、単分子層吸着の飽和領域と不飽和領域の境界は、室温（約23℃）の飽和蒸気圧に一致するが、これは凝縮（飽和型単分子層吸着も含む）が起こるためには基板に飽和蒸気圧以上の蒸気が供給される必要があるからである。なお、ここで言う単分子吸着層とは、凝縮量を表面積で割った値がほぼ一分子層に相当する状態に対応する。

【0012】図1に基板温度が室温の場合のエッチングの三領域を調べた実験結果をまとめた。三領域の境界となる代表的な実験値を図中の丸印（○）により示した。図の境界線はそれぞれ室温（約23℃）及び約33℃の

飽和蒸気圧に相当する圧力の等温線である。

【0013】多分子層の凝縮層領域（領域1）、本発明の飽和型単分子吸着層領域（領域2）において、洗浄処理（シリコン熱酸化膜50nmエッチング）前後のシリコン基板上的パーティクル（0.3μm以上）の個数を調べた。この結果、領域1でのパーティクル発生数は数百ないし数千のレベルであったが、本発明の領域2でのパーティクル発生数は十個以下であった。

【0014】また、直径0.2~0.5μm、深さ2μmのコンタクトホールをシリコン熱酸化膜にドライエッチング技術を用いて形成した。本発明の領域2の条件下ではホール底部においても均一にエッチングされ微細部でのエッチング形状が均一であるのに対し、従来の凝縮条件（領域1）下ではホール底面に近い程エッチングされにくく、不均一なエッチング形状となった。

【0015】このように、本発明の実施例1によれば、図1の斜線部で示された実験条件下でシリコン酸化膜のエッチングを行ったところ、パーティクルをほとんど発生させることなく酸化膜のエッチングを行うことができた。また、微細部でのエッチング特性も良好であった。

【0016】また、実施例1の効果は、洗浄処理用ガスがフッ化水素蒸気で溶媒蒸気がイソプロピルアルコールの混合蒸気であることを特徴とする基板の洗浄処理方法にも有効であった。

【0017】さらに、実施例1の効果は、洗浄処理用ガスが塩化水素、三塩化ホウ素などのハロゲン化合物であることを特徴とする基板の洗浄処理方法にも有効であった。

【0018】（実施例2）図3に示すように構成された装置を用いて、洗浄室内圧力を大気圧下で基板の洗浄処理を行った。HF及び H_2O の圧力は導入する希釈ガスとしての窒素量を調整することにより、任意に設定した。また、基板温度を室温（23℃）に設定した。

【0019】洗浄処理用ガスのHF分圧が一定の場合、溶媒蒸気の H_2O 分圧の増減に依存せずに基板表面のシリコン酸化膜のエッチング速度が一定となるように、本発明の領域を求めると、図1の斜線部分に示す領域となる。

【0020】多分子層の凝縮層領域（領域1）、本発明の飽和型単分子吸着層領域（領域2）において、洗浄処理（シリコン熱酸化膜50nmエッチング）前後のシリコン基板上的パーティクル（0.3μm以上）の個数を調べた。この結果、領域1でのパーティクル発生数は数百ないし数千のレベルであったが、本発明の領域2でのパーティクル発生数は十個以下であった。

【0021】実施例2の効果は、基板温度を上昇させ、例えば30℃に制御した場合でも基板温度が室温の場合と同様の効果が得られた。なお、領域2と領域3の境界線が約30℃、領域1と領域2の境界線が約40℃の飽和蒸気圧に相当する圧力の等温線となった。

【0022】このように、実施例2によれば、洗浄室内圧力を大気圧下でパーティクルをほとんど発生させることなく酸化膜のエッチングを行うことができた。

【0023】(実施例3) 本実施例では、図3に示すように構成された装置を用いた場合の、洗浄室内のH₂O分圧及びHF分圧の設定例を示す。これらの分圧は、洗浄室内圧力及び気化器温度を調整することにより設定できる。すなわち、

1) H₂O 気化器から発生するH₂O蒸気の流速の計算式

*10

$$a/x = P'_{H_2O} / (y - P'_{H_2O}) \quad \dots (数1)$$

P' H₂O : T (°C) における水蒸気圧

※【0025】

従って、H₂O 気化器から発生するH₂O蒸気の流速は次式で示される。

※

$$a = (x \times P'_{H_2O}) / (y - P'_{H_2O}) \quad \dots (数2)$$

2) HF 気化器から発生するHF/H₂O蒸気の流速の計算式

★/H₂O 蒸気が発生するものとする。気化器から飽和蒸気が発生すると仮定すると、流速と圧力には以下に示す関係式が成り立つ。

【0026】

図6 (b) に、HF 気化器におけるHF/H₂O 蒸気発生概念図を示した。流速x' (slm) のキャリアガスN₂がHF 気化器 (気化器温度; T' (°C), 気化器内圧; y' (Pa)) に導入され、流速a' (slm) のHF★

【数3】

$$a'/x' = P''_{HF \cdot H_2O} / (y' - P''_{HF \cdot H_2O}) \quad \dots (数3)$$

P'' HF · H₂O : T' (°C) におけるHF/H₂O蒸気圧 (Ind. Eng. Chem., Vol. 41, pp. 1504-1508, (1949).)

☆速は次式で示される。

【0027】

従って、HF 気化器から発生するHF/H₂O 蒸気の流☆

【数4】

$$a' = (x' \times P''_{HF \cdot H_2O}) / (y' - P''_{HF \cdot H_2O}) \quad \dots (数4)$$

HF水溶液には共沸水溶液(38.4wt% HF; 36.0mol% HF)を用いているので、HF 気化器から発生するHF蒸気及びH₂O蒸気の流速は、

◆【0028】

【数5】

$$HF \text{ の流速} = 0.36 \times a' \quad \dots (数5)$$

【0029】

* * 【数6】

$$H_2O \text{ の流速} = 0.64 \times a' \quad \dots (数6)$$

となる。

※F蒸気及びH₂O 蒸気が発生して洗浄室内に導入されると、各ガスの流速比は、

【0031】

【0030】3) 洗浄室内のH₂O分圧及びHF分圧の計算式

【数7】

図6 (a) 及び図6 (b) で示すように、気化器からH※

$$(N_2 \text{ の流速}) : (H_2O \text{ の流速}) : (HF \text{ の流速})$$

$$= (x + x') : (a + 0.64 a') : (0.36 a') \quad \dots (数7)$$

となり、モル分率Xは

★【数8】

【0032】

★40

$$XH_2O = (a + 0.64 a') / (x + x' + a + a') \quad \dots (数8)$$

【0033】

☆☆【数9】

$$XHF = (0.36 a') / (x + x' + a + a') \quad \dots (数9)$$

となる。従って、洗浄室内圧力をPTとすると、H₂O分圧(PH₂O)及びHF分圧(PHF)は次式で示される。

【0034】

【数10】

$$\begin{aligned} PH_2O &= PT \times XH_2O \\ &= \{ PT \times (a + 0.64 a') \} / (x + x' + a + a') \\ &= [PT \times \{ (x \times P'_{H_2O}) / (y - P'_{H_2O}) \\ &\quad + 0.64 (x' \times P''_{HF \cdot H_2O}) / (y' - P''_{HF \cdot H_2O}) \}] \end{aligned}$$

*図6 (a) に、H₂O 気化器におけるH₂O蒸気発生概念図を示した。流速x (slm) のキャリアガスN₂がH₂O 気化器 (気化器温度; T (°C), 気化器内圧; y (Pa)) に導入され、流速a (slm) のH₂O蒸気が発生するものとする。気化器から飽和蒸気が発生すると仮定すると、流速と圧力には以下に示す関係式が成り立つ。

【0024】

【数1】

7

8

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{x+x' + (x \times P' \cdot H_2O)}{(y-P' \cdot H_2O)} + \frac{(x' \times P'' \cdot HF \cdot H_2O)}{(y' - P'' \cdot HF \cdot H_2O)} \right\} \\ & \dots (\text{数}10) \end{aligned}$$

【0035】

* * 【数11】

$$\begin{aligned} PHF &= PT \times XHF \\ &= (PT \times 0.36 a') / (x+x' + a+a') \\ &= \{ PT \times 0.36 (x' \times P'' \cdot HF \cdot H_2O) / (y' - P'' \cdot HF \cdot H_2O) \} / \{ x+x' + (x \times P' \cdot H_2O) / (y-P' \cdot H_2O) + (x' \times P'' \cdot HF \cdot H_2O) / (y' - P'' \cdot HF \cdot H_2O) \} \\ &\dots (\text{数}11) \end{aligned}$$

4) 気化器温度調整による洗浄室内分圧の設定例

数10及び数11に基づいて、HF気化器温度を固定しH₂O気化器温度を変化させて求めた、洗浄室内のH₂O分圧を図7(a)に示した。また、H₂O気化器温度を固定しHF気化器温度を変化させて求めた、洗浄室内のHF分圧を図7(b)に示した。なお、洗浄室内圧力(P_T)及び気化器内圧力(y及びy')の圧力測定にはMKS(株)社製バロトロン(商品名)を用いた。

【0036】以上のように実施例3によれば、洗浄室内のH₂O分圧及びHF分圧を、洗浄室内圧力及び気化器温度を調整することにより設定できる。

【0037】(実施例4)実施例4では、図3に示すように構成された装置を用いて、エッチング膜厚の時間依存性を評価した例を示す。基板にはシリコン熱酸化膜を用い、膜厚測定にはエリプソメトリを用いた。また、基板温度は室温とした。

【0038】図8(a)に、洗浄室内圧力が4.7×10⁴Paにおけるエッチング膜厚の時間依存性を示した。エッチング速度は、H₂O気化器温度が30℃から40℃までの場合には一定となり、45℃から60℃まで上昇させた場合には減少した。一方、図8(b)に1.6×10⁴Paにおけるエッチング膜厚の時間依存性を示したが、エッチング速度はH₂O気化器温度が40℃から55℃までの上昇に伴って増加した。

【0039】このように実施例4によれば、洗浄室内圧力及び気化器温度を調整することにより、エッチング速度のH₂O分圧依存性の違いによる三領域を設定することができ、従って、本発明のエッチング速度一定領域を実現することができる。また、エッチング速度がH₂O

分圧に依存しない圧力域でエッチングが行われるため、エッチングの制御性も良好となる。

【0040】

【発明の効果】洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気を基板に供給する際、基板上で洗浄処理用ガス及び溶媒蒸気が単分子層で吸着していることを特徴とした基板の洗浄処理を行う本発明によれば、パーティクル発生が少なく、微細孔内部でのエッチング特性が良好となり、また、エッチングの制御性も良好となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の洗浄処理条件の圧力領域を示す説明図。

【図2】本発明の作用を示す説明図。

【図3】本発明の実施例1のペーパー洗浄装置のブロック図。

【図4】本発明の実施例1のエッチング速度のH₂O分圧依存性を示す特性図。

【図5】本発明の実施例1のエッチング機構を示す説明図。

【図6】本発明の実施例3の気化器の説明図。

【図7】本発明の実施例4の気化器温度と洗浄室内の分圧との関係を示す特性図。

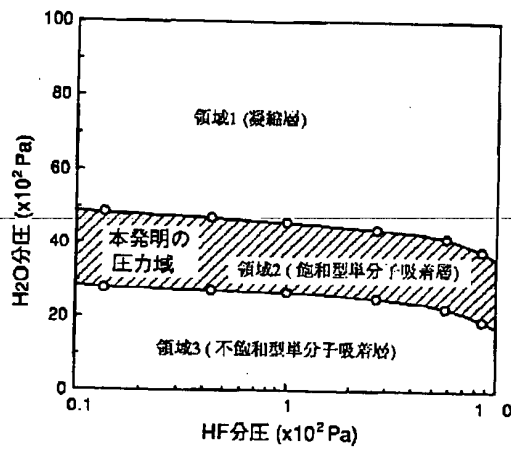
【図8】本発明の実施例4のエッチング時間とエッチング量の関係を示す特性図。

【符号の説明】

10…洗浄室、11…ガス導入口、12…排気口、20…テフロン管、21…気化器、22…マスフローコントローラ、30…シリコン基板。

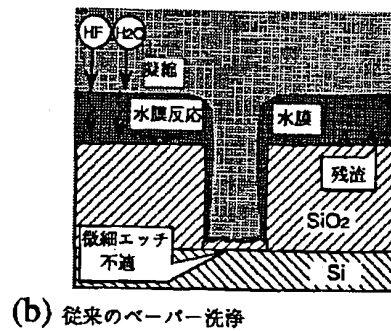
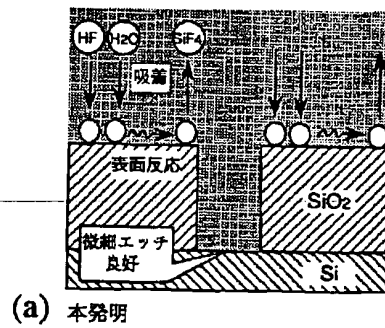
【図1】

図1



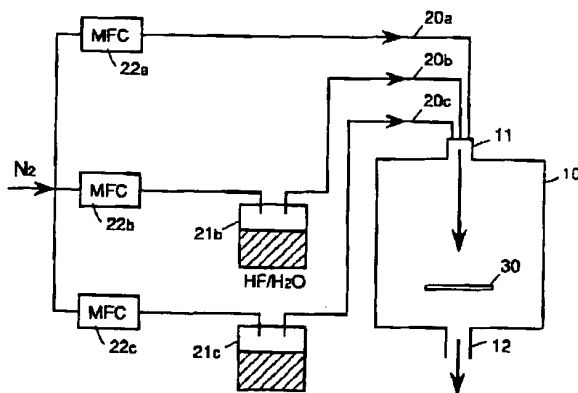
【図2】

図2



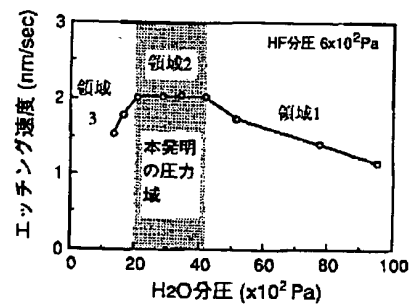
【図3】

図3



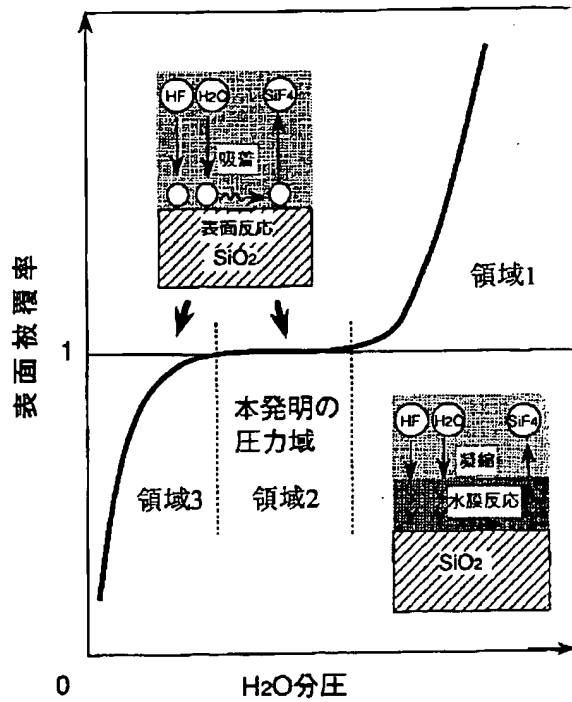
【図4】

図4



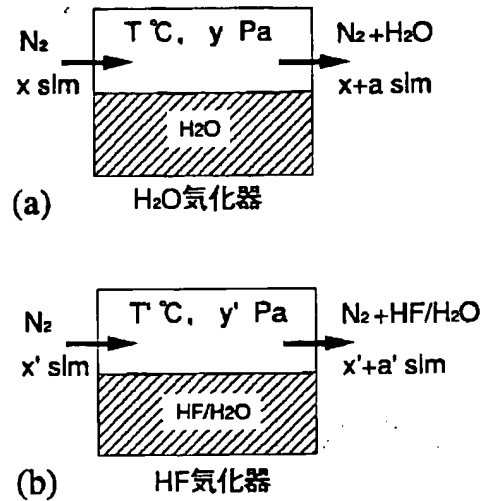
【図5】

図5



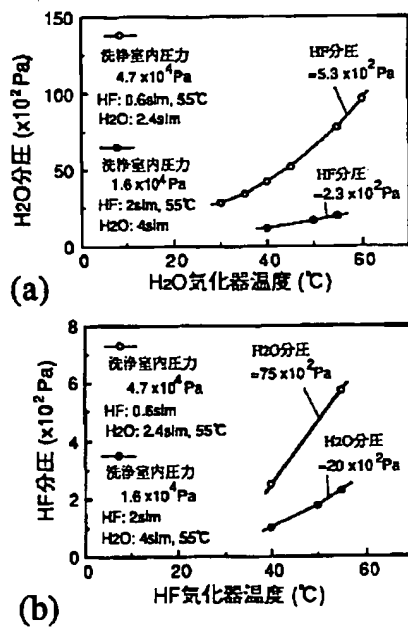
【図6】

図6



【図7】

図7



【図8】

図8

